

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-180383

(43)Date of publication of application : 12.07.1996

(51)Int.Cl.

G11B 5/72

(21)Application number : 06-324316

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.1994

(72)Inventor : KASHIWAKURA YOSHIHARU

UENO MASAKAZU

SAKAI YASUSHI

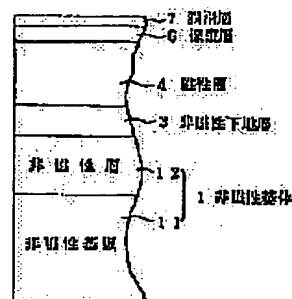
YAMAGISHI MINORU

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a carbon protective layer having a reduced dangling bond density while keeping the amts. of hydrogen and hydrocarbon in a film forming atmosphere as usual and to obtain a magnetic recording medium having satisfactory CSS resistance and stable surface quality.

CONSTITUTION: In this magnetic recording medium with a carbon protective layer 4 and a liq. lubricant layer 5 applied on the protective layer 4, at least the surface layer of the protective layer 4 contains 3-15at.% oxygen. The protective layer 4 is formed by sputtering using a gaseous mixture of Ar with 30mol% CH₄ and 30mol% CO₂ as film forming gas. Since oxygen is bonded to dangling bonds, the dangling bond density of the surface layer of the protective layer 4 is reduced without varying the contents of hydrogen and hydrocarbon. Gas adsorbing property can be therefore lost without deteriorating CSS resistance and this magnetic recording medium is excellent in environmental resistance.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-180383

(43) 公開日 平成8年(1996)7月12日

(51) Int.Cl.⁶

G 1 1 B 5/72

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平6-324316

(22) 出願日 平成6年(1994)12月27日

(71) 出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72) 発明者 柏倉 良晴

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72) 発明者 上野 正和

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72) 発明者 酒井 泰志

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 山田 稔

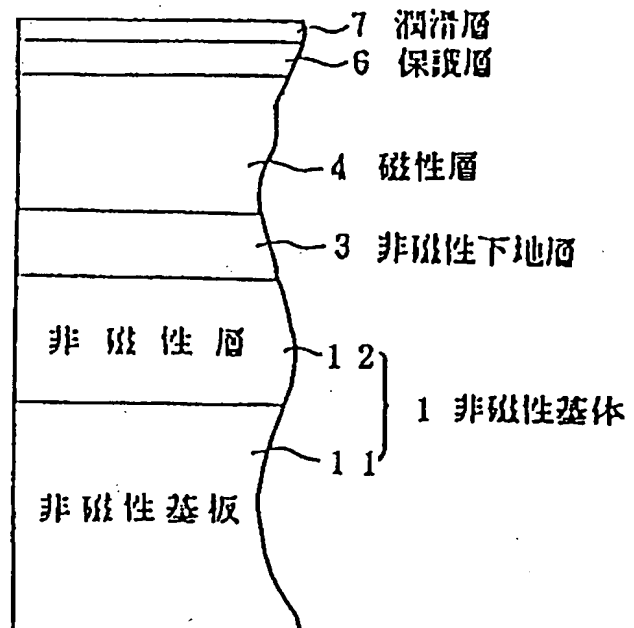
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁気記録媒体及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 成膜雰囲気中の水素量や炭化水素量を従前通りの値に保ちながらも、ダングリングボンド密度が低減したカーボン保護層を実現し、良好なC S S 耐久性や表面品質の安定した磁気記録媒体を提供する

【構成】 カーボン保護層4の上に塗布された液体潤滑層5とを備えた磁気記録媒体において、カーボン保護層4の少なくとも表層が3 a t % ~ 1 5 a t % の酸素を含有している。このカーボン保護層4の成膜法は、成膜ガスとして (A r + 3 0 m o l % の C H ₄ + 3 0 m o l % の C O ₂) 混合ガスを用いてスパッタリングするものである。水素や炭化水素の含有量を変えずに、酸素がダングリングボンドと結合しているのでカーボン保護層4の表層のダングリングボンド密度が低減している。従って、耐C S S 特性を劣化させずに、ガス吸着性を無くすることができ、耐環境性に優れている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性基体の上に積層された磁性層を保護するカーボン保護層と、このカーボン保護層の上に塗布された液体潤滑層とを備えた磁気記録媒体において、前記カーボン保護層の少なくとも表層が3at%~15at%の酸素を含有することを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 請求項1に規定する磁気記録媒体の製造方法において、前記酸素を含有する前記カーボン保護層は酸素原子を含む雰囲気下でスパッタ成膜して得ることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【請求項3】 請求項2に記載の磁気記録媒体の製造方法において、前記酸素原子を含む雰囲気は、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素、水、酸素原子を含む炭化水素化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種類を含有していることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【請求項4】 請求項2又は請求項3に記載の磁気記録媒体の製造方法において、前記カーボン保護層を成膜して前記潤滑層を形成した後、紫外線照射処理又は加熱処理を施す工程を有して成ることを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、コンピュータ等のハードディスク装置などに使用される磁気ディスク等の磁気記録媒体の層構成に関し、特に、磁気記録媒体の磁性層を保護するために形成されるカーボン保護層の膜質に関する。

【0002】

【従来の技術】 固定磁気ディスク装置に用いられている一般的な磁気記録媒体の構成は、図5に示す如く、非磁性基板11上に非磁性金属層12を形成して非磁性の基体1とし、この基体1の上に非磁性の金属下地層2を積層した後、この金属下地層2上に、強磁性合金体であるCo-Cr-Ta（コバルトクロムタンタル）、またはCo-Cr-Pt（コバルトクロム白金）などにより磁性層3を薄膜状に積層形成し、さらに、この磁性層上にアモルファスカーボン保護層4を形成する。そして、この保護層4の上に、必要に応じて液体潤滑剤からなる潤滑層5を塗布して磁気ディスクを形成している。

【0003】 非磁性の基体1としては、例えばAl-Mg合金の非磁性基板11に無電解メッキによりNi-Pメッキ層12を形成したもの、アルマイト基体、ガラス基体、セラミック基体、などが用いられる。そして、この基体1を必要に応じて研磨し、テクスチャーなどにより凹凸を形成する場合もある。この非磁性の基体1を約200°Cに加熱しながらAr雰囲気下のスパッタリングにより層厚約200nmのCrからなる非磁性金属下地層2、層厚約30nmのCo-Cr-Taなどからなる磁性層

3、および層厚約15nmのアモルファスカーボンからなる保護層4を順次スパッタ法により積層成形する。そして、保護層4上に、フロロカーボン系の液体潤滑剤を塗布して層厚約2nmの潤滑層5を形成し、磁気ディスクを製造する。

【0004】 このような磁気ディスクがハードディスク装置などに実装されると、装置の記録ヘッドとの接触動作を繰り返すこととなる。これは、一般に、ハードディスク装置などにおいて、停止時にヘッドと磁気ディスク表面が接触する状態であり、この状態から稼働時のみにヘッドが磁気ディスク表面から僅かに浮上して、情報の読み取り動作または書き込み動作が行われるCSS（コンタクト・スタート・ストップ）方式が採用されているためである。従って、電源のオン・オフ、およびヘッドのシーク動作に伴いヘッドと磁気ディスク表面の突起等の間には、瞬間的にエネルギーの高いヘッドタッチが発生する。このような物理的な衝撃などから磁性層を保護するために磁性層の表面に保護層を形成しており、また、場合によっては、液体潤滑膜も形成する。一般的に、5インチ以下の少口径のディスクの場合は、保護層の材料としてカーボンが用いられ、Ar雰囲気中でのスパッタリングにより層を形成することが多いが、この他にも酸化物系、例えば、酸化ジルコニアなどが使用されることもある。保護層としてカーボンが採用される理由の一つとして、スパッタリングにより形成されるアモルファスカーボン（a-C）層は、比較的グラファイト性が強いいため、グラファイト特有の水を含んだ大気下において低い摩擦係数を示すという特徴を有する点がある。

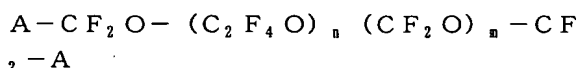
【0005】 しかしながら、このようなカーボン保護層は、従来のMn-Znフェライトヘッド（ピッカーズ硬度約650）に対しては十分な耐磨耗性を有し、良好な耐CSS特性を示すが、最近になり固定磁気ディスク装置に採用される薄膜ヘッドやMIGヘッドのスライダー材料であるAl₂O₃・TiCやCaTiO₃といった硬質のセラミック材料（ピッカーズ硬度約2000）と比較すると硬度が低いため、これら硬質スライダーに対しては磨耗を引き起こし易く、場合によっては、ヘッドがクラッシュするという問題がある。これに対し、硬度の高い酸化物系の保護層を用いた場合は、磨耗は起こし難いが、その硬すぎる性質と、摩擦係数が高い点が問題となる。すなわち、シーク動作に伴う浮上動作中、あるいはCSS動作中にディスク表面の異物や突起物によって起きる瞬間的なエネルギーの高い状態でのヘッドタッチにより、瞬時にヘッドがクラッシュしてしまうのである。

【0006】 このような問題を解決するために、近年ではカーボン保護層の性質のうち、硬度の高いダイヤモンド的な性質を増長させ、ダイヤモンド結合状態の比率がグラファイト結合状態の比率に比して高いダイヤモンド状カーボン（DLC）を磁性層上に保護層として形成す

る方法が示されている。このダイヤモンド状カーボン膜は、炭素の優れた摺動特性に加えて、ダイヤモンド構造を取るため硬度が高く、高硬度の $Al_2O_3 \cdot TiC$ スライダーや $CaTiO_3$ スライダーに対しての耐磨耗特性を改善することができ、既に様々な提案がなされている。例えば、特開昭61-126627には不活性ガスと炭化水素ガスとの混合雰囲気中でのスパッタリング法またはCVD法で形成した硬質カーボン層と含フッ素潤滑層との複合層が示されている。また、特開平2-71422には膜中結合水素とラマンスペクトルから規定された膜質のカーボン層が示され、特開平2-29919にはラマンスペクトルにより規定されたカーボン層の例がある。また、特開平2-87322には水素を含む炭素膜とその上に潤滑剤が塗布された磁気記録媒体の例があり、特開平1-258220では高硬度スライダー用保護層として、水素含有量 $2 \sim 7 \times 10^{22}$ 原子個数/ccのダイヤモンド状炭素膜が高硬度スライダーと同程度の硬度を有し、耐CSS特性に優れることが示されている。さらに、特開平2-282470では、炭化水素ガス中でスパッタして形成し、カーボンをArのみでスパッタリング成膜した従来のグラファイト保護膜と同程度の硬度を持つこととその表面が疎水性を持つことを規定したカーボン保護膜が提案されている。更にまた、特開平6-195691では、グラファイト的なカーボンの摩擦係数が低いという性質を残しながら、硬度の高い $Al_2O_3 \cdot TiC$ スライダーや $CaTiO_3$ スライダーに対応するために、スパッタリングにより形成されるカーボン保護層の性質のうち、硬度の高いダイヤモンド的な性質を増長させながら、一方で、ポリマー的な結合を導入し、硬度を低下させたカーボン保護層が示されている。成膜法はArに水素や炭化水素を混合した雰囲気中でスパッタ形成するものである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところで、Ar雰囲気中や(Ar+水素又は炭化水素)の雰囲気中で成膜されたカーボン保護層にはダングリングボンドと呼ばれる不對電子が存在する。このダングリングボンドは潤滑剤の主要な吸着サイトであり、カーボン保護層のダングリングボンド密度が大きい程、カーボン保護層は活性で潤滑剤との結合性が高まり、CSS耐久性を向上させる一つの要因となる。しかし、カーボン保護層表面は微視的には潤滑剤の分子に覆われていない部位(露出部位)が存在している。即ち、カーボン保護層の上に塗布されるフロロカーボン系の液体潤滑剤は、一般式



で表されるような長い紐状分子であり、末端基A(例えば CH_2OH など)以外は不活性であるため、末端基Aと結合したカーボン保護層表面のダングリングボンド部位については不活性となるものの、その余のダングリン

グボンド部位は未結合領域で、この部位が空気中に存在する各種ガス等の汚染物質を吸着する吸着サイトとなる。このため、過剰にダングリングボンド部位が存在すると、ガス吸着により媒体又はそれに接するヘッドの腐食や媒体とヘッドとの吸着が生じ易くなり、カーボン保護層表面の安定性が劣化し、耐環境特性の悪化要因となっている。実際問題として、磁気記録媒体が組み込まれる固定型磁気記録装置では、媒体駆動回転用のモータの発熱に伴いシール材等から汚染ガスが発生し、この汚染ガスが媒体表面に吸着されることが認められている。媒体回転の開始時と停止時にヘッドと媒体が摺動状態となるため、上記のようなガス吸着が生じていると、ヘッドの吸着による駆動負荷の増大や耐CSS特性の劣化を招くことがある。

【0008】このような対策として、ダングリングボンド密度を低減させてガス吸着を減らすために、Arに混合する水素量や炭化水素量を増やすと、ダングリングボンドと水素との結合度が高くなり、ダングリングボンド密度の低減が見られる。しかし、前述したように、水素や炭化水素の雰囲気中で成膜されたカーボン保護層は、ポリマー的な結合が高くなるので、硬度の低下や摩擦係数の低下に結び付き、CSS耐久性に損なうことがある。水素や炭化水素の混合率はCSS耐久性に敏感に影響するため、その混合率はある狭い範囲に限定され、歩留まりの低下を招く。

【0009】そこで上記問題点を鑑み、本発明の第1の課題は、成膜雰囲気中の水素量や炭化水素量を従前通りの値に保ちながらも、ダングリングボンド密度が低減したカーボン保護層を実現し、良好なCSS耐久性や表面品質の安定した磁気記録媒体を提供することであり、本発明の第2の課題は、カーボン保護層のダングリングボンド密度が低減させる磁気記録媒体の製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明者は、カーボン保護層の酸素含有率がダングリングボンド密度を関係しており、カーボン保護層の表面酸素含有率が高くなるにつれ、活性さの目安であるダングリングボンド密度が減少することを見出した。即ち、本発明は、非磁性基体の上に積層された磁性層を保護するカーボン保護層と、このカーボン保護層の上に塗布された液体潤滑層とを備えた磁気記録媒体において、前記カーボン保護層の少なくとも表層が3at%~15at%の酸素を含有することを特徴とする。

【0011】このような磁気記録媒体を製造方法としては、酸素原子を含む雰囲気下でスパッタ成膜して上記酸素を含有するカーボン保護層を形成するものである。ここで、酸素原子を含む雰囲気は、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素、水、酸素原子を含む炭化水素化合物からなる群より選ばれた少なくとも1種類を含有しているもので

ある。

【0012】そしてまた、潤滑層を形成した後においては、紫外線照射処理又は加熱処理を施すことが好ましい。

【0013】

【作用】カーボン保護層のスパッタリング成膜を行う際、プラズマ中に原子状態又はプラズマ状態の酸素が存在すると、薄膜形成過程においてカーボン層中のダングリングバンドと酸素との結合が生じ、ダングリングバンド密度が低減する。実験の結果、カーボン保護層の少なくとも表層の酸素含有比が3at%~15at%であると、CSS耐久性が損なわれずにダングリングバンド密度が低減し、ガス吸着を無くし表面品質の安定した磁気記録媒体を得ることができる。

【0014】酸素の供給源としては、酸素ガスが考えられるが、水素や炭化水素のガスを同時に使用する場合には爆発の危険性が伴う。このような場合には、酸素供給源として一酸化炭素、二酸化炭素、水、酸素を含む炭化水素のいずれかを選択することが望ましい。これらの分子はプラズマ中で解離することによって原子状態又はプラズマ状態の酸素供給源となり、酸素ガスを使用する場合と同等になる。

【0015】このようなカーボン保護層のダングリングバンド密度の低減に伴い、潤滑層とカーボン保護層との結合性が減少するおそれがあるが、潤滑層の形成後、紫外線照射処理又は加熱処理を施すと、潤滑層の被覆性が向上し、またダングリングバンドと潤滑剤との結合が増加する。

【0016】

【実施例】以下に添付図面を参照して、本発明の実施例を説明する。

【0017】図1は、本発明の実施例に係る磁気記録媒体の構成を模式的に示す断面図である。本例の磁気記録媒体は、Al等の非磁性基板11とこの上に形成したNi-Pメッキの非磁性金属層12からなる非磁性基体1の表面に、Cr等の非磁性金属下地層2、Co-Cr-Taなどからなる強磁性合金体の磁性層3、及びカーボン保護層4が順次積層形成されており、保護層4の表面には液体潤滑剤の潤滑層5が形成されている。カーボン保護層4の少なくとも表層は3at%~15at%の酸素を含有している。このカーボン保護層4の成膜方法は後に詳述する。

【0018】本発明者は、酸素含有率とダングリングバンド密度との相関性を調べるため、図2に示すように、成膜ガスとして(Ar+30mol%のCH₄)混合ガス及び(Ar+30mol%のCH₄+30mol%のCO₂)混合ガスを用いて成膜されたカーボン層の中のダングリングバンド密度を測定した。成膜用の基板には25mm×25mm×厚さ1.2mmの石英板を用い、DCマグネトロンスパッタ法により約1000Åの膜厚に成膜し

た。ダングリングバンド密度の測定はESR(電子スピン共鳴)法により行った。成膜時のガス圧は5mTorr、成膜速度は約80Å/分であった。図2の横軸は成膜時のガス流量、縦軸はESR法により測定されたダングリングバンド密度である。

【0019】図2からすれば、2つのサンプルともにガス流量の増加に伴い、ダングリングバンド密度は減少している。これは、成膜中に解離した水素原子がダングリングバンドと結合することに起因している。また、全てのガス流量の範囲において、CO₂を混入させた成膜ガスの方がCO₂を混入させない成膜ガスの場合に比べてダングリングバンド密度は減少しており、1桁低い値を示している。これはスパッタ成膜中にCO₂が解離して原子状態又はプラズマ状態の酸素が生成し、この酸素がダングリングバンドと結合したことによってダングリングバンド密度が減少したものである。

【0020】図3には、図2に示す成膜法を適用して図1に示すカーボン保護層を形成した磁気記録媒体のCSS耐久テストの結果を示してある。基本的な成膜条件は図2の場合と同様である。カーボン保護層の膜厚は150Å、カーボン保護層の上の潤滑剤はパーフロロポリエーテルを用いた。このCSS耐久テストの方法は、Al₂O₃・TiCをスライダ材料とする磁気ヘッドにより20000回までCSS動作を行い、その間の摩擦係数の変化を測定した。図3から明らかなように、CO₂を混入した成膜ガスで成膜されたカーボン保護層を有する磁気記録媒体とCO₂非混入の成膜ガスで成膜されたカーボン保護層を有する磁気記録媒体とは共に同等のCSS耐久性を示す。従って、CO₂を混入して成膜したカーボン保護層を有する磁気記録媒体では、ダングリングバンド密度が減少していると共に、CSS耐久性も遜色がない。CO₂を混入せずガス流量が大なる雰囲気中で成膜されたカーボン保護層を有する磁気記録媒体は、ダングリングバンド密度が低減するものの、図3に示す如く、水素含有量が過剰でポリマー結合性が強まり過ぎて、摩擦係数が増大し(硬度が低下し)、CSS耐久性の劣化を招く。

【0021】図4には、カーボン保護層の膜中酸素含有比に対する摩擦係数の変化を示してある。酸素の供給源としてはCO₂を使用した。酸素含有比を増やすとことにより、摩擦係数は上昇する傾向がある。これは、酸素におはカーボンに対するエッチングの作用があるため、過剰な酸素の存在下ではカーボン保護層の密度が減少し、摩擦係数が減少してしまうからである。本例では、カーボン保護層の膜中の酸素含有比が約15at%を超えると摩擦係数の上昇が認められる。逆に、酸素含有比が少な過ぎると(約3at%以下)、ダングリングバンド密度の低減効果が認められなくなる。そこで、本例では、膜中の酸素含有比が3at%~15at%の範囲にあると、ダングリングバンド密度の低減効果と高CSS

耐久性の双方を満足することが判明した。

【0022】なお、ダングリングボンド密度の低減に伴い、潤滑剤とカーボン保護層との結合性が減少することもある。このような場合には、潤滑剤の塗布後の磁気記録媒体に対して紫外線の照射処理や加熱処理を施すことが好ましい。この後処理により潤滑剤のカーボン層表面の被覆性が向上し、またダングリングボンドと潤滑剤との結合が増加するため、潤滑剤とカーボン保護層との結合性を増加させることが可能である。

【0023】なお、上記実施例では、酸素の供給源として CO_2 を使用しているが、スパッタ過程で原子状又はプラズマ状の酸素に解離するものが好ましく、酸素、一酸化炭素、二酸化炭素、水及び酸素原子を含む炭化水素化合物を用いることもできる。

【0024】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る磁気記録媒体におけるカーボン保護層は、酸素含有比が3% a t ~ 15 a t %であることを特徴としている。従って、次の効果を奏する。

【0025】① 水素や炭化水素の含有量を変えずに、カーボン保護層の表層のダングリングボンド密度が低減している。従って、耐CSS特性を劣化させずに、ガス吸着性を無くすることができ、耐環境性に優れた磁気記録媒体を実現できる。

【0026】② 酸素原子を含む雰囲気下でスパッタ成膜すると上記酸素を含有するカーボン保護層は得ることができる。

【0027】③ 潤滑層の形成後、紫外線照射処理又は

加熱処理を施した場合には、潤滑層の被覆性が向上し、またダングリングボンドと潤滑剤との結合が増加するので、ダングリングボンド密度の低減による耐CSS特性の劣化は問題とならない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例に係る磁気記録媒体の構成を模式的に示す断面図である。

【図2】本実施例において、成膜ガスとして($\text{Ar} + 30 \text{ mol } \% \text{ CH}_4$)混合ガス及び($\text{Ar} + 30 \text{ mol } \% \text{ CH}_4 + 30 \text{ mol } \% \text{ CO}_2$)混合ガスを用いてカーボン保護層を成膜する際、カーボン保護層の膜中のダングリングボンド密度のガス流量に対する依存性を示すグラフである。

【図3】本実施例において、カーボン保護層を形成した磁気記録媒体のCSS耐久テストの結果を示すグラフである。

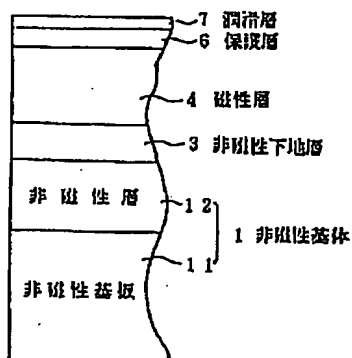
【図4】本実施例において、カーボン保護層の膜中酸素含有比に対する摩擦係数の変化を示すグラフである。

【図5】一般的な磁気記録媒体の層構造を示す模式的斜視図である。

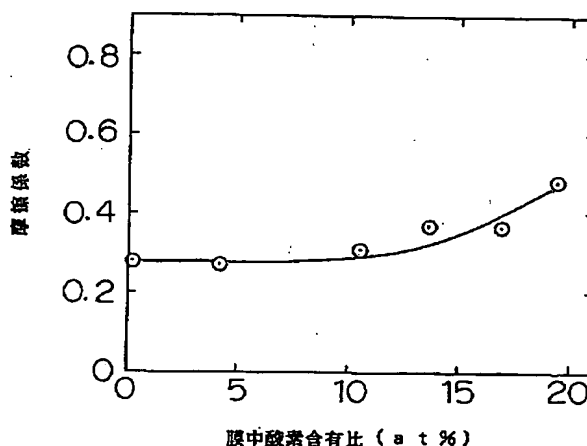
【符号の説明】

- 1…基板
- 2…金属下地層
- 3…磁性層
- 4…保護層
- 5…潤滑層
- 11…非磁性基板
- 12…非磁性金属層

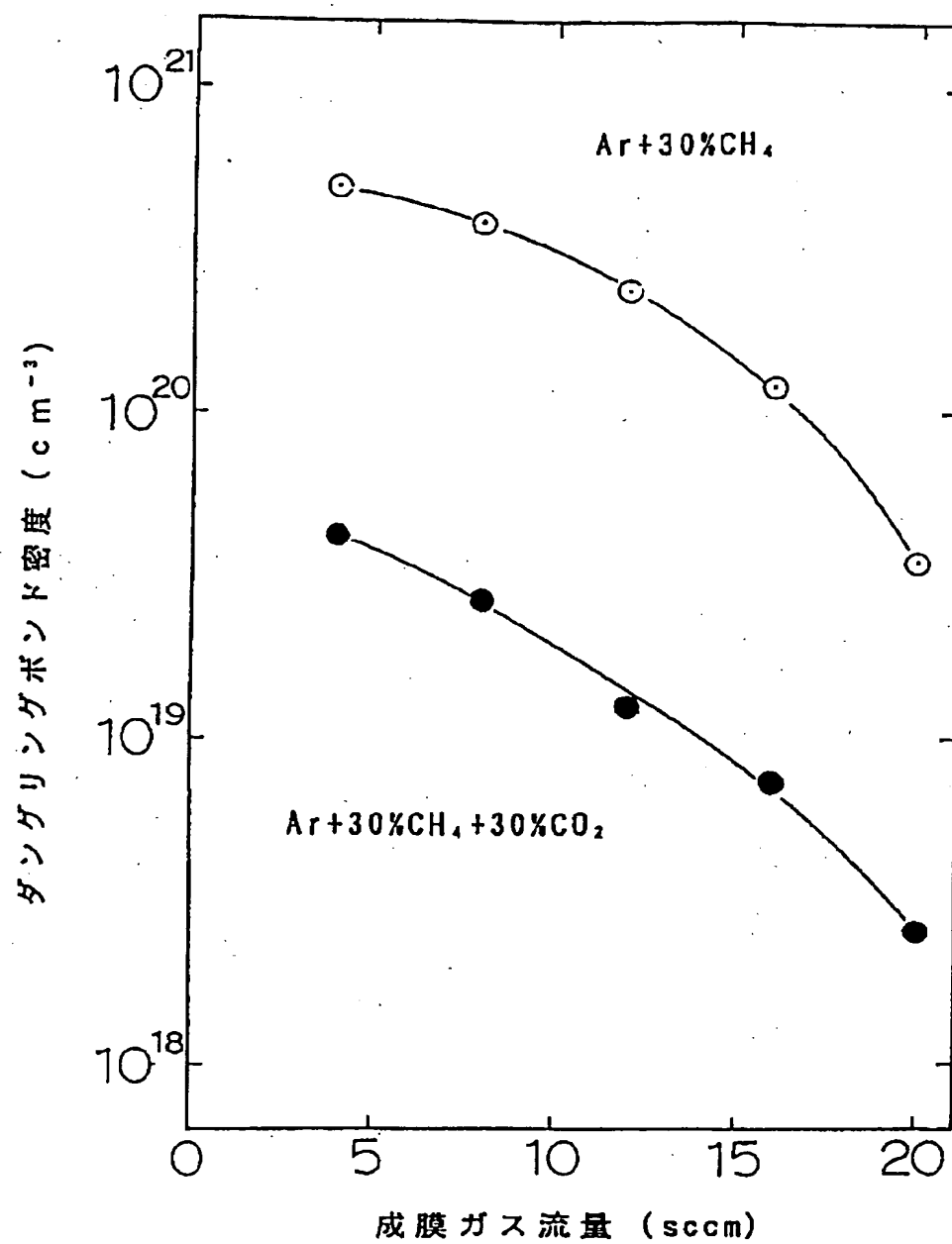
【図1】



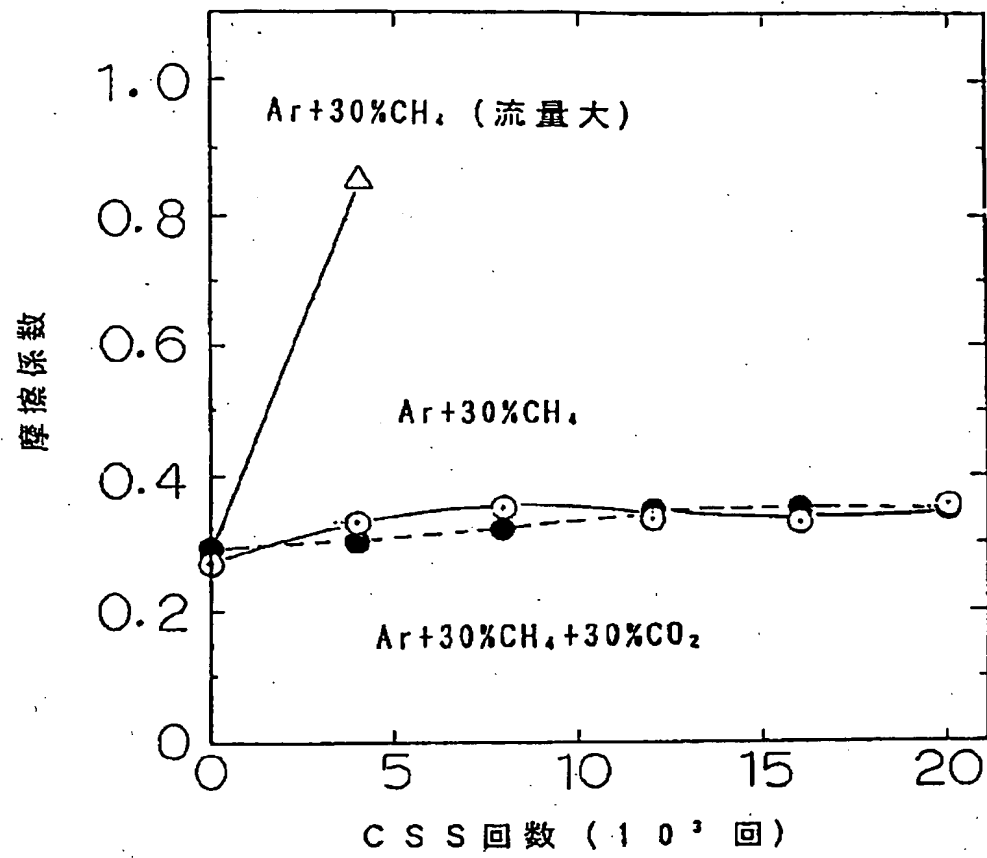
【図4】



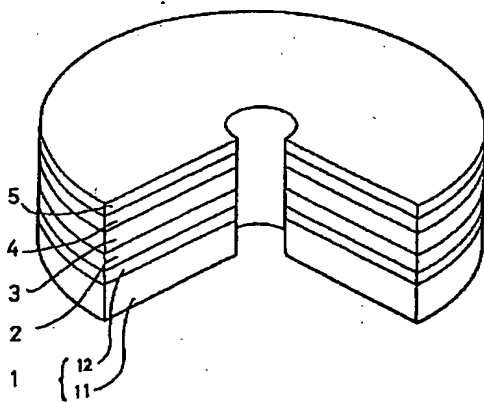
【図2】



【図3】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 山岸 稔

神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号

富士電機株式会社内